

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ МАНГАНИТОВ



Ульянова Е.С.⁽¹⁾, Леонидов И.А.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Высокие концентрации электронных и ионных дефектов в значительной мере определяют физико-химические свойства и возможности практического применения нестехиометрических оксидов переходных металлов. К их числу относятся и перовскитоподобные оксиды на основе манганита кальция, привлекающие интерес в качестве материалов для термоэлектрических преобразователей энергии, катализаторов и носителей кислорода в технологиях окислительной конверсии природного газа и твердого топлива. В данной работе синтезированы манганиты $\text{Ca}_{0.75-x}\text{Sr}_{0.25}\text{La}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и проведено исследование влияния концентрации ионов La^{3+} на электропроводность (σ) и коэффициент Зеебека (S).

Образцы с $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.2$ получали с использованием метода Печини для синтеза прекурсоров заданной стехиометрией по металлам с их последующей термообработкой при температурах 900–1280 °С. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что новые соединения с $0 \leq x \leq 0.15$ имеют орторомбическую структуру с пр. гр. *Pnma* и тетрагональную структуру с пр. гр. *I4/mcm* ($x=0.2$). Параметры элементарной ячейки увеличиваются с ростом концентрации лантана вследствие уменьшения среднего заряда ионов марганца с образованием ионов Mn^{3+} , размер которых больше, чем у ионов Mn^{4+} в $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

В широких интервалах температуры измерены электропроводность и коэффициент Зеебека в $\text{Ca}_{0.75-x}\text{Sr}_{0.25}\text{La}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Активационный характер зависимостей $\lg(\sigma T)$ от обратной температуры для всех образцов указывает, что в них реализуется прыжковый механизм переноса электронов. Значения энергии активации электропроводности сильно зависят от состава образцов и температуры. При увеличении концентрации лантана энергия активации уменьшается.

У всех образцов $\text{Ca}_{0.75-x}\text{Sr}_{0.25}\text{La}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ значения коэффициента Зеебека являются отрицательными. Это указывает на то, что исследуемые манганиты являются проводниками n-типа. Уменьшение абсолютных значений $|S|$ выше температуры, при которой начинается удаление кислорода из образцов в газовую фазу, связано с образованием

ионов Mn^{3+} и кислородных вакансий по реакции:
 $\text{O}^{2-} + 2\text{Mn}^{4+} = 1/2\text{O}_{2(\text{газ})} + \text{V}_\text{O} + 2\text{Mn}^{3+}$.

На основе результатов измерений электропроводности и коэффициента Зеебека рассчитаны температурные зависимости фактора мощности $S^2\sigma$. Максимальная величина $S^2\sigma$ получена для манганита с $x=0.1$ около 720 °С. До этой температуры рост $S^2\sigma$ обеспечивает полупроводниковое увеличение проводимости при повышении температуры. При более высоких температурах понижение $S^2\sigma$ обусловлено уменьшением как множителя σ_0/T в выражении для прыжковой проводимости, так и значений $|S|$ с ростом температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 14-13-00870.

СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА A_2MMoO_6

($\text{A} = \text{Sr, Ba}$; $\text{M} = \text{Ni, Co}$)

Урусова Н.В.⁽¹⁾, Сёмкин М.А.^(1,2), Филонова Е.А.⁽¹⁾, Скутина Л.С.⁽¹⁾,

Волегов А.С.^(1,2), Краточилова М.⁽³⁾, Пирогов А.Н.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт физики металлов УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 18

⁽³⁾ Сеульский национальный университет

151-747, г. Сеул, Гванак-гу, Гванак-ро, д. 1

Соединения со структурой двойного перовскита, могут быть описаны общей формулой $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, где A – это редкоземельный металл, а B и B' – катионы переходных металлов. Двойные перовскиты A_2MMO_6 ($\text{A} = \text{Sr, Ba}$; $\text{M} = \text{Ni, Co}$) представляют интерес с точки зрения применения в качестве новых анодных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). ТОТЭ являются высокоэффективными устройствами прямого получения электроэнергии из углеводородного топлива.

Цель нашей работы состояла в изучении структурных и магнитных свойств соединений A_2MMO_6 ($\text{A} = \text{Sr, Ba}$; $\text{M} = \text{Ni, Co}$). Соединения молибдата стронция получены золь-гель методом. Рентгенографические измерения были выполнены на дифрактометре высокого разрешения (BRUKER, Advance D8). Магнитометрические измерения выполнены с помощью магнитоизмерительной установки MPMS-XL-7 (Quantum Design, USA) с первичным преобразователем на основе СКВИДа.

Рентгенографические измерения были проведены в температурном интервале (290-600) К, с шагом 50 К для $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$,